

氏 名	きくち ゆうた 菊池 祐太
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成27年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学 専攻
学 位 論 文 題 目	チムニーラダー型マンガンケイ化物の熱電特性に関する研究
指 導 教 員	東北大学教授 宮崎 讓
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 宮崎 讓 東北大学教授 藤原 巧 東北大学教授 工藤 成史 東北大学准教授 林 慶

論文内容要旨

第1章 序論

現在, 化石燃料を用いるシステムのエネルギー効率は, 約 30-40% であり, 残りのエネルギーは排熱として捨てられている. 特に, 自動車から排出される 800 K 付近の排熱は, 他の排熱源と比べて数十倍以上と圧倒的に多く, この未利用熱エネルギーの利用は, 21 世紀における重要課題の一つである. 未利用エネルギーを再利用する技術の一つとして, Seebeck 効果を利用した熱電発電がある. 熱電発電の変換効率は, 無次元性能指数 $ZT (= S^2 \sigma T / \kappa; S$: Seebeck 係数, σ : 電気伝導率, T : 絶対温度, κ : 熱伝導率) の増加関数であるため, 熱電化合物は ZT を用いて評価される.

チムニーラダー型マンガンケイ化物 MnSi_γ (Higher Manganese Silicides, HMS) は, 800 K 近傍で比較的高い ZT を示すことから, 自動車エンジンの排熱を利用する熱電発電への応用が期待されている. MnSi_γ は, c 軸長の異なる [Mn] および [Si] 部分構造から構成され (図 1), それらの c 軸長比 (組成に対応する) γ が一般に 1.73 近傍の無理数であるため, 結晶構造の記述には $(3+1)$ 次元の超空間群を用いた表記が必要である. 本研究では, 非整合 MnSi_γ における実現可能な熱電特性を見極めることを目指して, 以下の実験を行った.

【第3章】 HMS 相における実現可能な最大の出力因子を見積もるため, Mn サイトを V, Mo もしくは Cr で部分置換した試料を合成し, 総価電子数 VEC と熱電特性の関係を明らかにした. 選択した置換元素は, Mn よりも価電子数が少なく, Mn サイトを部分置換することで VEC が減少すると考えられる. 合成した試料に対して, $(3+1)$ 次元の結晶構造解析を適用し, 精密化された Si 組成 γ から, VEC と熱電特性の関係を調査した.

【第4章】 HMS 相における Mn サイトの部分置換による出力因子の向上に加え, Si サイトの部分置換による熱伝導率のフォノン寄与分の低減を両立させて, ZT の飛躍的増大を目指し, MnSi_γ と同チムニーラダー構造を有する $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ の多結晶合成方法を確立して, 熱電特性を評価した. $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ は, MnSi_γ 同様に $(3+1)$ 次元結晶 CrGe_γ である可能性がある. そこで, 合成された試料に対して $(3+1)$ 次元超空間群結晶構造解析を適用し, 結晶構造を明らかにした.

【第5章】 熱電素子の活用が想定される温度域での、耐酸化性、相の安定性および熱膨張を明らかにした。HMS 相に対しては、これまでに3次元の結晶構造を仮定した解析しか行われなかった。そこで、HMS 相に対して、室温以上における耐酸化性の評価および(3+1)次元の結晶構造解析を適用して、結晶構造の温度変化を調査した。

第2章 試料合成および評価方法

第2章では、試料の合成方法と条件および熱電特性評価方法について述べた。

第3章 Mn サイトの置換効果

MnSi_γ の Mn サイトに対して V, Mo もしくは Cr で部分置換した、 $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)\text{Si}_\gamma$ ($M = \text{V}, \text{Mo}, \text{Cr}$) 試料を合成したところ、 MnSi_γ 相における総価電子数 VEC と熱電特性の関係が明らかになった。V, Mo および Cr の MnSi_γ に対する固溶限は、それぞれ $x = 0.05, 0.01$ および 0.20 であった。いずれの元素を置換した場合でも VEC は減少し、13.80-13.95 の VEC を有する試料が合成された。VEC から予想されるように、いずれの元素で置換した場合でも、 x の増加に伴って、 S の減少と σ の増加が観測されたため、VEC の減少が、正孔キャリア密度 n_h の増加に対応していることが示唆された。そこで、室温における n_h を測定してみると、VEC から見積もられる n_h によく一致し、 $2.981(5) \times 10^{22} \times (14 - \text{VEC}) (\text{cm}^{-3})$ に従うことが明らかになった。 Mn_4Si_7 を仮定した電子構造から計算される σ と、測定された σ を比較してみると、700 K において緩和時間 $\tau = 0.6 \times 10^{-14} \text{ s}$ の時、計算値は測定値をよく表現した。 $(\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x)\text{Si}_\gamma$ 試料における格子歪みの緩和や、 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_\gamma$ 試料における Cr 組成の不均一分布は、測定に用いた焼結体試料の τ にほとんど影響を及ぼさないことが分かった。 MnSi_γ 相の出力因子 $PF (= S^2\sigma)$ は、置換元素に依らず $\text{VEC} = 13.90$ ($n_h = 3.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) 付近で、最大を示すことが明らかになった。 PF を最大にする VEC を見極めた結果、Cr 置換試料で最大の $ZT = 0.56(1)$ (@ 805 K, $x = 0.04$) が達成された。

第4章 CrGe_γの合成と熱電特性

MnSi_γ 相における PF 向上と熱伝導率低減の両立を目指し、 MnSi_γ と同様なチムニーラダー構造を持つ CrGe_γ 多結晶体の合成と熱電特性の評価を行った。アーク溶解後の試料の大部分は Ge 相だったが、1173 K で1週間のアニール処理と、放電プラズマ焼結を行うことで、 CrGe_γ 相を 95wt% 以上含む試料の合成に成功した。焼結後の試料の XRD パターンに対して、(3+1)次元超空間群 $I4_1/amd(00\gamma)00ss$ を適用して Rietveld 解析を行ったところ、 CrGe_γ は、[Cr] 部分構造と [Ge] 部分構造が c 軸方向に積層した、(3+1)次元非整合複合結晶であることが明らかになった。精密化された焼結後の CrGe_γ 試料の γ は 1.7289(1) で、VEC は 12.91 であった。 CrGe_γ 試料の室温における S および σ は、 $32 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ および $3642 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、 ZT の最大値は 0.06 (@ 1005 K) であった。VEC から見積もられる n_h は $2.7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ で、 CrGe_γ は、熱電化合物としては大きなキャリア密度を有することが明らかになった。

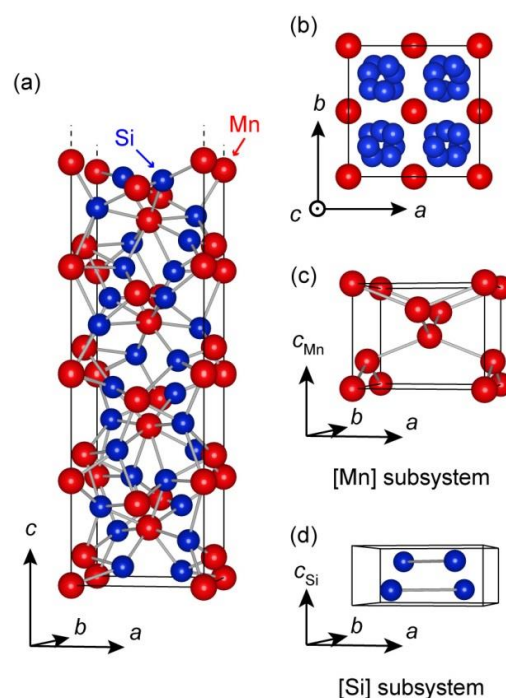


図1 MnSi_γ の結晶構造 (a). c 軸方向投影図 (b), [Mn] 部分構造 (c) および [Si] 部分構造 (d).

第5章 室温以上におけるHMS相の評価

熱電素子として活用が想定される室温以上の温度域での、HMS相の耐酸化性、熱膨張および結晶構造の変化を調査した。 MnSi_γ 試料では、1300 K付近で Mn_2O_3 相が生成した。 $(\text{Mn}_{0.80}\text{Cr}_{0.20})\text{Si}_\gamma$ および $(\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}_{0.30})\text{Si}_\gamma$ 試料は1300 K以下で、TG-DTAに酸化反応を示すピークがなかったことから、HMS相は1300 K以下で著しく酸化しないことが分かった。 MnSi_γ は、1093 K以上でMnSi相とHMS相に分解した。 $(\text{Mn}_{0.80}\text{Cr}_{0.20})\text{Si}_\gamma$ および $(\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}_{0.30})\text{Si}_\gamma$ 試料の分解が始まる温度は、それぞれ60 K および 20 K 増加することを明らかにした。[Mn] 部分構造の格子定数 a および c_{Mn} は、置換元素に依らず、温度に対して一定に増加した。図2に、Rietveld解析に

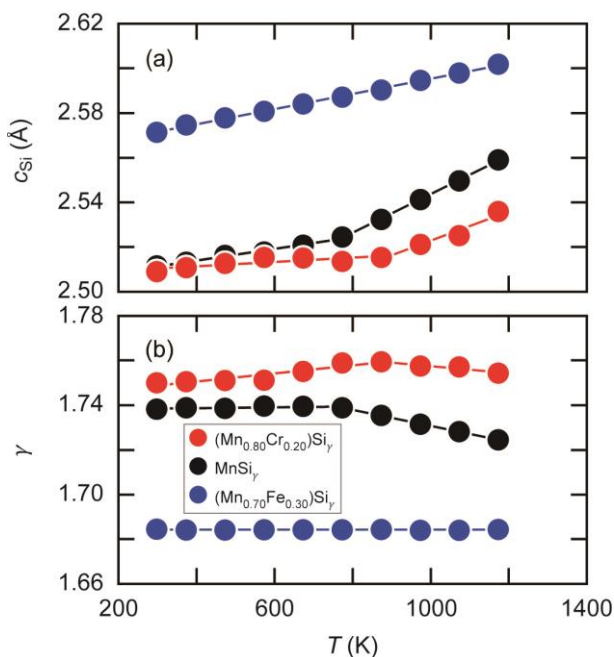


図2 Rietveld解析により求めた、 MnSi_γ 試料、 $(\text{Mn}_{0.80}\text{Cr}_{0.20})\text{Si}_\gamma$ 試料および $(\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}_{0.30})\text{Si}_\gamma$ 試料の格子定数 c_{Si} (a) および γ (b) の温度変化。

より求めた、 MnSi_γ 試料、 $(\text{Mn}_{0.80}\text{Cr}_{0.20})\text{Si}_\gamma$ 試料および $(\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}_{0.30})\text{Si}_\gamma$ 試料の [Si] 部分構造の c 軸長 c_{Si} および γ の温度変化を示す。 MnSi_γ 試料の γ は、773 K まで平均 1.7387(1) とほぼ温度変化を示さなかったが、773 K 以上では、 $1.764(2) - 3.3(2) \times 10^{-5} T$ と、温度上昇に従って減少した。 $(\text{Mn}_{0.80}\text{Cr}_{0.20})\text{Si}_\gamma$ 試料の γ も同様に、873 K までほぼ一定であるが、その温度以上では減少することが明らかになった。一方、 $(\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}_{0.30})\text{Si}_\gamma$ の γ はほとんど温度変化しなかった。 γ が温度変化を始める温度は、真性領域に入ってから両極性拡散が始まる温度と一致しており、両極性拡散で増加した少数キャリアが Si 同士の反発力となっている可能性がある。

第6章 総括

本研究では、環境負荷の低いケイ化物熱電材料 MnSi_γ の Si 組成 γ を、(3+1) 次元結晶構造解析から詳細に調査することで、 PF を最大にする VEC を明らかにした。 PF が最大となる部分置換試料の ZT は、最大 0.56(1) (@ 805 K) であり、ケイ化物熱電材料の中ではトップクラスの値を達成した。また、チムニーラダー型化合物 CrGe_γ の合成と熱電特性の調査を行い、 ZT の飛躍的増大を目指した、 MnSi_γ との 4 元素試料合成に向けた基礎的な研究を実施した。さらに、HMS 相が、目的の排熱回収温度域で熱的・化学的に安定であることを明らかにした。

本研究は、熱電分野における基礎的な材料開発研究であり、 MnSi_γ 固溶相が熱電化合物として十分な特性を備えていること、およびさらなる ZT 向上の指針を示した。本研究を基に、多元素置換した MnSi_γ において ZT の飛躍的向上と、製品化に向けた熱電モジュール作製の研究が成し遂げられ、環境に優しい Si ベース熱電化合物を素子に用いた熱電発電が実用化されることを期待する。

論文審査結果の要旨

チムニーラダー型マンガンケイ化物 MnSi_γ は、800 K 近傍で比較的高い無次元性能指数 ZT を示すことから、自動車エンジンの排熱から電力を回収する熱電発電材料への応用が期待されている。本研究は、この化合物の電子構造をもとに物質合成を行って熱電特性の向上を目指した実験研究である。本論文は、これらの研究成果をまとめたものであり、全編 6 章からなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景、目的および構成を述べている。

第 2 章では、試料合成および評価方法の詳細を述べている。

第 3 章では、電子構造計算による設計指針に基づき、Mn サイトを Cr、Mo および V で部分置換をした試料の合成を行い、これらの置換固溶相の単相生成域および格子定数の組成依存性を明らかにしている。また試料の総価電子数 VEC の減少とともに、Seebeck 係数と導電率から定まる熱電出力因子が増加し、VEC = 13.9 において置換元素の種類によらず出力因子が最大となることを明らかにしている。得られた出力因子は $2.0 \times 10^{-3} \text{ W/K}^2\text{m}$ であり、無置換多結晶試料が示す最大値を 33% 上回る重要な成果である。

第 4 章では、 MnSi_γ と 4 元固溶相を形成しうる化合物として、 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ の組成を持つ化合物に注目し、その単相生成条件を明らかにするとともに、(3+1)次元の超空間群を用いた結晶構造解析を行い、当該化合物が MnSi_γ と同様な非整合チムニーラダー型化合物 CrGe_γ であることを明らかにしている。

第 5 章では、 MnSi_γ を発電モジュールとして使用する際に重要となる、熱安定性および高温での結晶構造の変化について調べている。 MnSi_γ は 1093 K まで酸化による顕著な重量増加を示さないことが明らかにされ、 ZT が最大を示す 800 K 近傍では、酸化による性能劣化の影響は極めて小さいことを明らかにしている。また、この温度以上では Si 組成を表す γ が単調に減少し、つまり組成ずれが生じ始めることを明らかにし、発電材料として使用可能な上限が 800 K 近傍であることを示唆している。さらに、測定された熱膨張係数の値から、モジュールを構成する際の相手方となる n 型材料として Mg_2Si が不適であること、および電極材料として Ni が適切であることを示している。

第 6 章は総括である。

以上要するに本論文は、 MnSi_γ における実現可能な熱電発電特性を、電子構造計算に基づく合金設計、試料合成および種々の実験により明らかにしたものであり、応用物理学の発展に寄与するところが少ない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。